

Cr을 첨가한 ZnO-Sb₂O₃ 세라믹스의 바리스터 응용

홍연우^{1,a}, 신호순¹, 여동훈¹, 김진호²

¹ 한국세라믹기술원 바이오IT융합센터

² 경북대학교 신소재공학부

Varistor Application of Cr-doped ZnO-Sb₂O₃ Ceramics

(Youn-Woo Hong^{1,a}, Hyo-Soon Shin¹, Dong-Hun Yeo¹, and Jin-Ho Kim²)

¹ Bio-IT Convergence Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

² School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received September 9, 2010; Revised October 15, 2010; Accepted October 23, 2010)

Abstract: In this study, we have investigated the effects of Cr dopant on the sintering and electrical properties of ZnO-Sb₂O₃ (ZS) ceramics for varistor application. Spinel phases including α - and β -type was formed at ZS system and α -spinel was stabilized by Cr doping in ZS system. Densification of ZS and ZSCr system was retarded to 1000°C by the formation of spinel at 800°C. The morphology and its distribution of spinel phases in ZS system was homogeneous but disturbed by Cr doping. In ZSCr the densification of ZnO compared with ZS system was more retarded by low concentration of Zn interstitial defects induced by Cr doping in addition to the effect of spinel phase formation. The defects in each system were identified as attractive coulombic center (ZS: 0.13 eV, ZSCr: 0.12 eV) and singly charged oxygen vacancy V_o^{\cdot} (ZSCr: 0.33 eV). In all ZS and ZSCr system have week varistor behavior by the formation of double Schottky barrier at grain boundary but its stability of barrier was very sensitive to sintering temperature.

Keywords: ZnO, Sb₂O₃, Cr₂O₃, Sintering, Electrical properties

1. 서론

ZnO-Sb₂O₃(ZS)계는 Sb₂O₃의 산화 (~460~540°C)에 이어 ZnO와의 반응으로 ~700°C 이상에서 α -스피넬 (Zn₇Sb₂O₁₂)을 형성하고, 이 상이 2차상 역할을 하여 ZnO의 치밀화와 입성장을 고온까지 억제시키는 계이다 [1-3]. ZnO의 입내에 쌍정면 (twin boundary) 이나 결정학적 극성이 바뀌는 inversion boundary (IB)가 관찰되고, 이 쌍정면의 형성에 의해 비선형 전류-전압 (I-V) 특성이 나타난다고 보고하고 있다

[3-5]. HREM의 결과는 Sb가 첨가된 ZnO에 형성되는 쌍정면은 Zn₇Sb₂O₁₂의 단위셀 두께를 가진다는 것이 관찰되었다 [6,7]. Zn₇Sb₂O₁₂는 n-type 반도체로 좁은 산소 분압 범위에서 바리스터 거동을 타나낸다 [8]. 또한 ZnO-Bi₂O₃계에 Sb를 첨가하면 스피넬과 파이로클로어를 생성하여 계의 치밀화와 ZnO 입성장을 억제한다 [9,10]. 이때의 ZnO 입성장 억제 기구로는 스피넬 입자에 의한 입계 당김 기구 (particle drag mechanism)와 ZnO에 생성된 쌍정에 의한 입계 이동도의 감소를 들 수 있다 [11]. 또한 ZnO 바리스터에 Sb이 첨가되면 누설전류가 감소하고 비선형성이 향상되는데, 그 기구 (mechanism)에 대해서는 아직 연

a. Corresponding author; hyw-kea@kicet.re.kr

구 중에 있다 [12]. Branković 등은 ZnO 바리스터의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 다양한 스피넬 상의 영향을 조사하였다 [13]. 소결하는 동안 출발 물질인 ZnO, 입계상 및 스피넬상의 조성은 이들 성분에 포함된 도펀트들의 재분포에 의해 부분적으로 변하지만, 첨가한 스피넬의 종류에 따라 비선형 계수와 누설전류는 다양하게 변하며, 특히 출발 물질상과 최종 소결 시편의 분포상의 조성이 거의 같을 때 높은 비선형성과 낮은 누설전류를 나타낸다고 하였다. 특히 스피넬의 조성에 따라 입계 활성화 에너지가 0.61~1.0 eV의 넓은 범위를 가짐을 보였다. ZS계에 천이 금속 산화물을 첨가하였을 때 이들이 소결과 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 구체적으로 연구한 사례는 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZS계와 여기에 Cr을 첨가한 ZSCr계를 선택하여 소결 특성에 서부터 결합과 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 특급 시약 ZnO(순도 99.9%, 고순도 화학, 일본)와 Sb_2O_3 (순도 99.6%, Sumitomo Metals & Mining Co., Ltd., 일본) 및 Cr_2O_3 (순도 99.99%, 고순도 화학, 일본)를 사용하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 조성은 ZnO에 1.0 mol% Sb_2O_3 를 첨가한 ZS계와 여기에 0.5 mol% Cr_2O_3 를 첨가한 ZSCr계를 제조하였다. 이때 불 : 슬러리 및 원료분체 : 에탄올의 부피비는 각각 6 : 4, 1 : 12로 하였다. 성형체는 출발 원료를 11 mm□의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 700~1400°C에서 1 시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5 °C/min.로 고정하였다. 시편의 상변화는 X-선 회절 분석기 (M03X-HF, MAC Science Co. Ltd., Japan)로 분석하였으며, 소결 시편의 밀도는 Archimedes법으로 구하였다. 미세구조 분석을 위하여 0.4% 초산 수용액을 사용하였으며 SEM (S-4200, HITACHI, Japan)으로 관찰하였고, 대략적인 상 분포는 Backscattered Electron Image: RBH-4200 5MC, ROBINSON, Australia (BED)로 관찰하였다. Admittance spectroscopy (AS) [14,15]와 I-V 및 C-V 특성 [16]을 측정하기 위하여 시편은 ~1.0 mm 두께로 제작 후 양면에 Ag 전극 (ohmic contact용)을 직경이 6 mm□가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600°C에서 10분 열처리하였다.

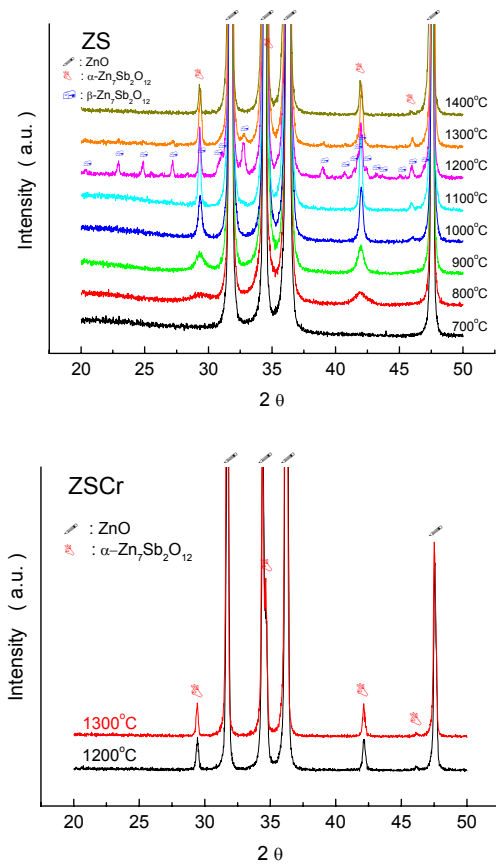


Fig. 1. XRD patterns of ZS and ZSCr with sintering temperature.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 특성

그림 1은 소결 온도별 ZS계와 ZSCr계 (1200°C, 1300°C) 시편의 XRD 패턴이다.

3.2 밀도 변화

그림 2에는 ZS와 ZSCr계의 소결 온도별 상대밀도 변화를 나타내었으며, 비교를 목적으로 순수한 ZnO의 결과도 함께 제시하였다.

ZnO의 경우 900°C에서 이론밀도에 도달하는 반면 Sb_2O_3 를 첨가한 ZS의 경우는 1000°C까지 치밀화가 억제되었고 1100°C에서 치밀화가 개시되어 1300°C에서 거의 이론밀도에 도달하는 것을 알 수 있다 [3]. 이는 기존의 보고와 일치하는 결과로서, ZnO 표면에 생성된

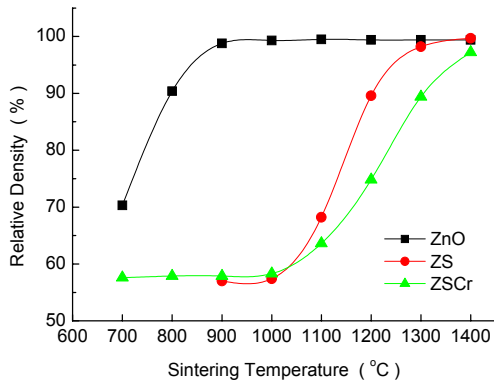


Fig. 2. Relative density of ZnO, ZS, and ZSCr with sintering temperature.

스피넬 막으로부터 성장한 2차상 입자가 고온까지도 ZnO의 치밀화와 입성장을 억제하므로 고온에서 ZnO 입계의 기공이 지속적으로 제거되어 나타나는 결과이다 [3]. 한편 Cr을 첨가한 ZSCr계의 경우 ZS와 같이 1100°C에서 치밀화가 개시되지만 상대적으로 그 밀도는 낮으며 1400°C까지도 이론밀도에 도달하지 못하였다. 이는 Cr의 첨가로 ZnO의 치밀화는 ZS계와 같은 스피넬 생성에 의한 효과 뿐 아니라 Cr³⁺ 이온이 ZnO 격자 내에 고용되면서 V_{Zn}의 농도를 높이고, 소결에 관여하는 주 결합인 Zn_i의 농도를 낮추기 때문에 ZnO의 치밀화와 입성장이 더 억제된 것으로 판단된다.

3.3 미세구조

그림 3은 ZS와 ZSCr을 1300°C에서 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것으로, ZnO는 보다 진한 회색, 스피넬은 ZnO 보다 밝은 회색으로 대략 1 μm 전후의 입자 크기를 보이며 대부분 ZnO의 입계에 분포하고 있음을 알 수 있다. 또한 Sb를 첨가한 ZnO 입자는 입자 내부에 쌍정 (twin)을 갖고 있으며 [3], 화학에칭에 의해 그 경계면 (T.B.)이 명확하게 관찰되었다.

ZS는 거의 이론밀도에 도달한 미세구조를 보이는 반면, ZSCr은 치밀화가 완성되지 않은 것이 확인된다. 특히 각 조성에서 스피넬 상의 형상과 그 분포 양상에 있어 큰 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 즉, ZS에서의 스피넬은 1 μm 전후로 ZnO 입계에 균일하게 분포하는 반면, ZSCr에서 생성된 스피넬은 ZS에서의 스피넬보다 그 크기 분포가 있으면서 불균일하게 입계에 분포함에 따라 상대 밀도가 ZS 보다 낮고 ZnO의 입자 크

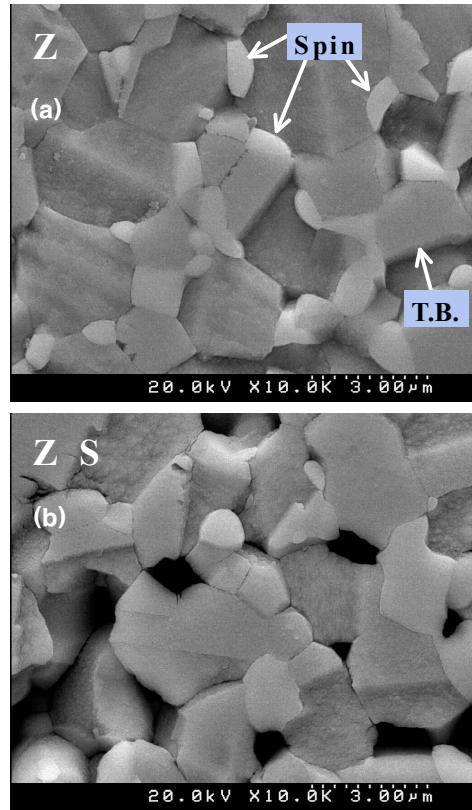


Fig. 3. Backscattered electron images (BEI's) of ZS and ZSCr sintered at 1300°C (Spinel: Zn₇Sb₂O₁₂, T.B.: twin boundary).

기도 작음을 알 수 있다. 따라서 ZS계에 Cr을 첨가할 경우 생성된 스피넬 상의 형상과 그 분포가 불균일해져 계의 치밀화가 더욱 억제되는 것으로 사료된다.

3.4 Admittance Spectroscopy (AS)

그림 4는 소결 밀도가 거의 동일한 ZS (1200°C)와 ZSCr (1300°C)을 이용하여 (a) 84~400 K 온도 구간에서 주파수에 대한 admittance spectra 중 1 MHz의 결과를, (b) 피크 온도와 주파수를 이용하여 ln(ω/T_p²) vs. 1000/T를 나타낸 것이다.

ZS 및 ZSCr계에 나타나는 결합은 그 농도에 따라 바리스터 특성의 발현 여부를 결정하는 중요한 인자 중 하나이므로 이에 대한 명확한 확인이 필요하다 [10]. 그림 4(a)와 같이 ZS와 ZSCr 모두 110 K 부근에서 P1 피크가 뚜렷이 확인되지만 330 K 부근의 P2 피크는 ZS에서는 해당 결합의 농도가 낮아 확인하기 힘들었다. Admittance spectra의 측정온도 구간에서

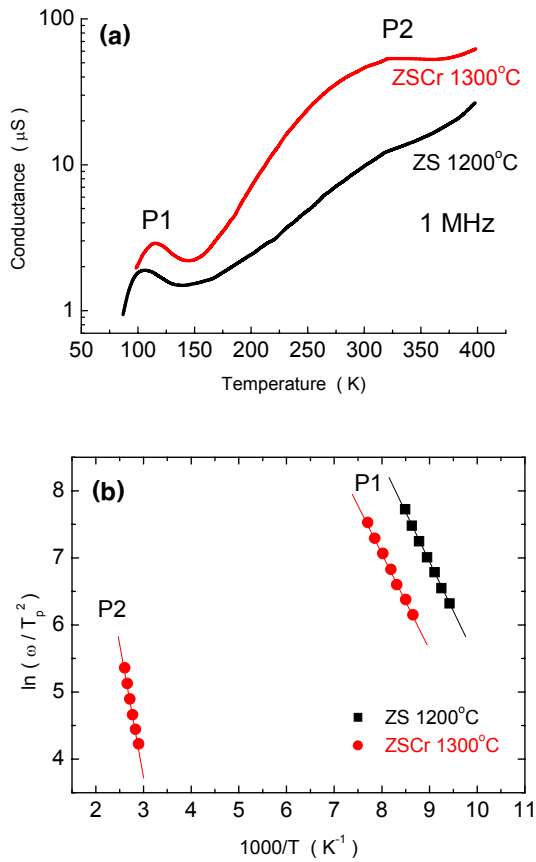


Fig. 4. (a) admittance spectra of ZS and ZSCr with frequency (1 MHz) and temperature and (b) $\ln(\omega/T_p^2)$ vs. $1000/T$.

의 피크 값에 해당하는 온도와 주파수를 이용하여 그림 4(b)와 같이 그래프로 도시하여 계산한 결과, P1의 결합 준위와 포획 단면적은 ZS의 경우 0.13 eV, $4.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$, ZSCr은 0.12 eV, $0.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ 로 모두 장범위 쿨롱인력에 의한 결합으로 확인되었으며, P2는 ZSCr에서 명확히 확인되며 0.33 eV, $2.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 로 산소공공 (V_o)으로 할당할 수 있다 [14-16].

3.5 I-V (J-E) 특성

그림 5는 1300°C에서 소결한 ZS와 ZSCr계의 J-E 특성을 나타낸 것이다. 비교를 목적으로 1200°C에서 소결한 ZS의 값도 함께 나타내었다.

그림 2와 같이 상대밀도가 거의 동일한 ZS (1200°C)와 ZSCr (1300°C)의 입계 비저항이 각각 25와 23 MΩcm, 비선형 계수 (α)는 2.8과 2.7로 거의 동일한 J-E 특성

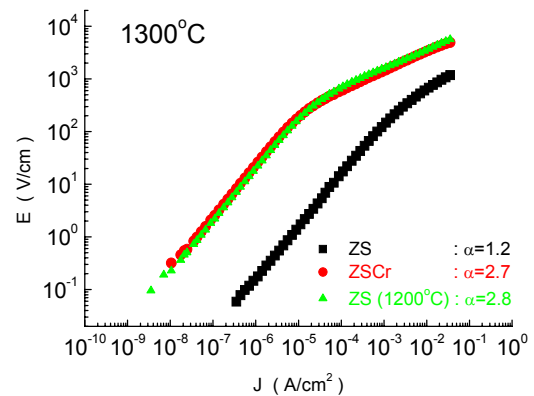


Fig. 5. J-E characteristics of ZS (including 1200°C) and ZSCr sintered at 1300°C.

을 나타내었다. ZS (1300°C) 시편은 입계 비저항이 0.17 MΩcm, 비선형 계수가 1.2로 급격히 바리스터 특성이 저하되었다. 따라서 ZS계의 J-E 특성은 Cr의 첨가 여부와 무관하게 소결온도 즉, 상대밀도에 영향을 크게 받지만, Mn을 첨가한 ZnO [20] 보다 바리스터 특성 발현에는 큰 도움을 주지 못하는 것을 알 수 있다. 일반적인 상용 ZnO 바리스터의 비선형 계수가 대략 30~80인 것 [10]과 비교할 경우 상당히 낮지만 바리스터의 항복전압과 미세구조 제어를 위한 Cr의 첨가효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

3.6 C-V 특성

그림 6은 1300°C에서 소결한 ZS와 ZSCr 시편의 C-V 특성을 나타낸 것이다. 각 시편은 인가전압이 높아짐에 따라 정전용량이 감소하는 전형적인 이중 Schottky 장벽이 갖는 입계 C-V 특성을 나타내었다. ZSCr계는 그림 6과 같이 저전압 영역 (기울기 a)과 고전압 영역 (기울기 b)의 두 번에 걸친 정전용량의 감소를 갖는 독특한 현상을 나타내었다. 이에 대한 C-V 특성을 표 1에 계산하였다.

전위 장벽 높이(Φ_b)는 0.04~0.11 V, 공핍층 두께 (W)는 20~33 nm의 범위를 가졌다. ZSCr계에서 인가 전압이 낮은 영역 (a)과 높은 영역 (b)이 갖는 입계 특성은 그 의미하는 바를 정확히 구별할 수는 없지만, microcontact 법으로 ZnO 바리스터의 미세구조에서 생성되는 각 입계의 항복 전압의 크기를 측정하여 보고한 내용으로부터 유추해 볼 때 [21], 인가 전압이 낮

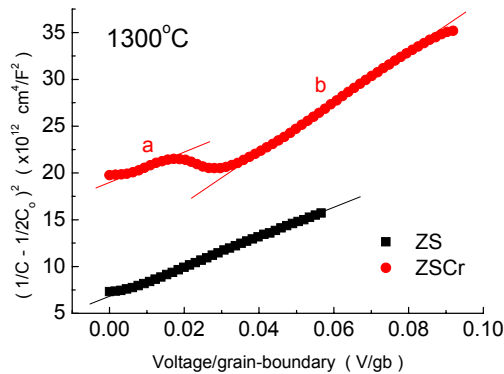


Fig. 6. C-V characteristics of ZS and ZSCr sintered at 1300°C.

Table 1. Summary of C-V characteristics of ZS and ZSCr sintered at 1300°C.

system	N_d ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	N_t ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	Φ_b (V)	W (nm)
ZS	1.03	2.0	0.04	20
ZSCr a	0.97	3.2	0.11	33
b	0.59	1.5	0.04	25

은 영역 (a)은 ZnO-spinel-ZnO heterojunction 입계를, 인가 전압이 높은 영역 (b)은 ZnO-ZnO homojunction 입계를 나타내는 것으로 판단된다. 이에 관해서는 추가적인 정밀한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

ZnO에 Sb_2O_3 를 1 mol% 첨가한 ZS계와 여기에 Cr_2O_3 를 0.5 mol% 첨가한 ZSCr계의 소결과 전기적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZS계에 Cr을 첨가할 경우 α -스피넬의 생성과 온도 안정성을 유도하였다. ZS계의 치밀화는 800°C에서 스피넬상의 생성으로 말미암아 1000°C까지 억제되었으며, 스피넬의 형상과 분포가 균일하였고, 1300°C에서 이론밀도에 도달하였다. 반면 ZSCr은 ZS와 같이 1100°C에서 치밀화가 개시되지만, Cr 도핑에 의한 초기 치밀화 억제효과와 생성된 스피넬의 형상과 그 분포의 불균일로 말미암아 치밀화는 더욱 억제되었다. 각 계에 생성된 결함으로는 장범위 쿨롱인력에 의한 결함 (ZS: 0.13 eV, ZSCr: 0.12 eV)과 ZSCr계에서 뚜렷이 확인되는 V_o (0.33 eV)로 확인되었다. ZS계와

ZSCr 모두 소결 온도에 민감하게 변하는 약한 바리스터 거동을 나타내었으며, ZSCr계의 경우 C-V 측정으로부터 두 종류의 전기적 입계가 확인되지만 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Clarendon Press, Oxford, 1984) p. 876.
- [2] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001) p. 547.
- [3] J. Kim, T. Kimura, and T. Yamaguchi, *J. Mater. Sci.* **24**, 213 (1989).
- [4] V. Kraševac, M. Trontelj, and L. Golič, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 760 (1991).
- [5] B. A. Haskell, S. J. Souiri, and M. A. Helfand, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2106 (1999).
- [6] J. Bruley, U. Bremer, and V. Krasevac, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 3127 (1992).
- [7] M. A. McCoy, R. W. Grimes, and W. E. Lee, *J. Mater. Res.* **11**, 2009 (1996).
- [8] S. Ezhilvalavan and T. R. N. Kutty, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2693 (1996).
- [9] J. Kim, T. K. Kimura, and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1390 (1989).
- [10] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 485 (1999).
- [11] T. Senda and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1296 (1991).
- [12] T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada, and K. Sato, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 237 (1987).
- [13] Z. Branković, G. Branković, D. Poleti, and J. A. Varela, *Ceram. Int.* **27**, 115 (2001).
- [14] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 111 (1990).
- [15] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **23**, 368 (2010).
- [16] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **21**, 738 (2008).
- [17] D. Poleti, D. Vasović, L. Karanović, and Z. Branković, *J. Solid State Chem.* **112**, 39 (1994).
- [18] T. Asokan and R. Freer, *J. Mater. Sci.* **25**, 2447 (1990).
- [19] K. H. Bätcher, D. Hinz, N. Mattern, M. Bitterlich, and W. Brückner, *Phys. Stat. Solidi A* **61**, K9 (1980).
- [20] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.* **30**, 1301 (2004).
- [21] E. Olsson and G. L. Dunlop, *J. Appl. Phys.* **66**, 3666 (1989).